

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-086886

(43)Date of publication of application : 30.03.1999

(51)Int.Cl. H01M 8/02  
H01M 8/12

(21)Application number : 09-268037 (71)Applicant : NIPPON TELEGR & TELEPH CORP <NTT>

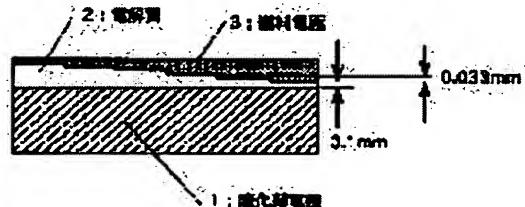
(22)Date of filing : 12.09.1997 (72)Inventor : KATO NAOKI  
MATSUSHIMA TOSHIO  
OORUI HIMEKO  
ARAKAWA MASAYASU

## (54) SOLID ELECTROLYTE FUEL CELL

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To uniformize cell temperature through adjustment of calorific value by controlling a battery reaction quantity with adjustment of the thickness of an electrolyte having largest resistant in a cell constituting member.

**SOLUTION:** In a solid electrolyte fuel cell composed of a solid electrolyte 2, a fuel electrode 3 and an oxidizing agent electrode 1, a thickness of the solid electrolyte 2 is made thicker it proceeds to inlets of respective passages from an outlet of a fuel gas passage and an outlet of an oxidizing agent gas passage made in the solid electrolyte fuel cell. A cell temperature at the time of power generation can be kept uniform, by making a thickness of the solid electrolyte large as a temperature becomes high, when a thickness of an electrolyte film is uniform, and a cell which hardly deteriorates with the lapse of time can be provided.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of

BEST AVAILABLE COPY

[rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**JPO and NCIPI are not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
  2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
  3. In the drawings, any words are not translated.
- 

## CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The solid oxide fuel cell characterized by making it become thick as it went to the inlet port of each passage from the outlet of the fuel gas passage which is the solid oxide fuel cell which consists of a solid electrolyte, a fuel electrode, and an oxidizer electrode, and was made by this solid oxide fuel cell in the thickness of this solid electrolyte, and the outlet of an oxidizer gas passageway.

[Claim 2] The solid oxide fuel cell which is a solid oxide fuel cell indicated by claim 1, and is characterized by thickening thickness of this solid electrolyte 0.033mm to a 20-degree C temperature rise.

[Claim 3] The solid oxide fuel cell characterized by for the ingredient of the solid electrolyte indicated by claim 1 and claim 2 being yttria stabilized zirconia, being the cermet which the ingredient of a fuel electrode becomes from a yttria stability north zirconia and nickel, and being the multiple oxide with which the ingredient of an oxidizing agent electrode doped strontium at the lanthanum comics night.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the structure of a solid oxide fuel cell (it omits Solid Oxide Fuel Cell and Following SOFC).

[0002]

[Description of the Prior Art] Although SOFC uses solid matter for all the components among the fuel cells which generate electricity by supplying two kinds of gas, an oxidizer and a fuel, to an oxidizer electrode and a fuel electrode, it is a generic name. In SOFC, the following ceramics is used widely and is usually operated at the temperature near 1000 degree C.

[0003]

Electrolyte: Yttria stabilized zirconia (YSZ)

Fuel electrode: Nickel zirconia cermet (nickel-YSZ)

Oxidizing-agent electrode: Strontium dope lanthanum comics night (LSM)

[0004] The ease of carrying out of stack-izing in case the generation-of electrical-energy

capacity as the cel itself stack·izes combining two or more cels in addition to a high thing, the ease of carrying out of the seal of fuel gas and oxidizer gas, etc. are required of the cel of SOFC. Although the cel of various configurations is proposed that the cel with which are satisfied of such a demand should be developed from the research facilities of the former many, the basic structure is using cylindrical or a monotonous mold as the base.

[0005] The example of a cel of cylindrical and a monotonous mold was shown in drawing 3 a and drawing 3 b. In the cylindrical cel of drawing 3 a, the structure which used the oxidizer electrode 31 as the cylindrical support tube, and carried out the laminating of an electrolyte membrane 32 and the fuel electrode layer 33 to order on this support tube is taken. Moreover, it enables it to aim at electric connection between the cels in current collection and stack·izing of the oxidizer electrode 31 by not forming an electrolyte membrane 32 and the fuel electrode layer 33 in the cylindrical die-length direction in part, instead forming interconnector 34. On the occasion of a generation of electrical energy, oxidizer gas is supplied so that the cylindrical centrum 35 may serve as passage, and fuel gas is supplied to the front face of the fuel electrode 33.

[0006] Next, in the monotonous mold cel of drawing 3 b, the laminating of an electrolyte membrane 32 and the fuel electrode layer 33 was carried out for the oxidizer electrode 31 to order as a base material of a monotonous mold in the field of one of these, and field of one of the two has already taken the structure which prepared the slot for forming the oxidizer gas passageway 35. On the occasion of connection between cels, the interconnector 34 which prepared the slot for forming the fuel gas passage 36 is used.

[0007] As a description of cylindrical [ these ] and a monotonous mold cel, the high power density at the time of a generation of electrical energy is expectable in a monotonous mold first. Moreover, in cylindrical, there are the features that the mechanical strength of a cel is large, a gas seal is easy, and the homogeneity of the temperature in a cel can be maintained. By cylindrical preceding about researches and developments of SOFC, and conquering the demerit pointed out from cylindrical, while employing the features of the high power density expected efficiently in research of a monotonous mold, although the monotonous mold is running in the form where the back is followed aims at high performance·ization exceeding cylindrical. As a trouble of a monotonous mold cel, it is pointed out conventionally that cel temperature at the time of a generation of electrical energy is not made to homogeneity. For example, when the fuel gas and oxidizer gas which do not need reforming on an electrode for the monotonous mold cel shown in drawing 3 b are passed, since both of fuel gas and oxidizer gas are consumed by the cell reaction on an electrode, the concentration falls, so that it goes to the lower stream of a river of a gas passageway. Since the fall of gas concentration follows generation of heat on \*\*\*\*\* relation of the amount of cell reactions, and a cell reaction, in such a monotonous mold cel, temperature distribution to which temperature becomes low will be formed in a cel, so that temperature is as high as the upstream of a gas passageway and it goes down·stream.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] If the ununiformity of such temperature

distribution, i.e., temperature, arises in a cel, since the stress by the difference in the thermal expansion inside a cel will occur, it becomes exfoliation or deformation of a cel, an electrode, and an electrolyte membrane and the cause of a crack. Moreover, in the case where a stack is formed combining two or more cels, deformation of a cel caused increase of the contact resistance between cels, and the incompleteness of a gas seal, and the trouble that the generation of electrical energy engine performance will fall also existed.

[0009] Then, this invention tends to adjust the thickness of an electrolyte with the strongest resistance in a cel configuration member, tends to control the amount of cell reactions, and tends to attain equalization of cel temperature by adjusting calorific value.

[0010]

[Means for Solving the Problem]

(The 1st means) This invention is a solid oxide fuel cell which consists of a solid electrolyte, a fuel electrode, and an oxidizer electrode, and from the outlet of the fuel gas passage made by this solid oxide fuel cell in the thickness of this solid electrolyte, and the outlet of an oxidizer gas passageway, it is characterized by making it become thick as it goes to the inlet port of each passage.

[0011] (The 2nd means) This invention is characterized by thickening thickness of the solid electrolyte of the solid oxide fuel cell indicated as the 1st means 0.033mm to a 20-degree C temperature rise.

[0012] (The 3rd means) The ingredient of the solid electrolyte indicated as the 1st and 2nd means is yttria stabilized zirconia, and this invention is a cermet which the ingredient of a fuel electrode becomes from yttria stabilized zirconia and nickel, and is characterized by being the multiple oxide with which the ingredient of an oxidizing agent electrode doped strontium at the lanthanum comic night.

[0013]

[Function] A fuel cell generates electricity, when fuel gas and oxidizer gas react, and it generates heat in coincidence at this time. The yield of heat is so large that the product of each gas concentration is large, and the bigger place of calorific value serves as an elevated temperature. For example, in the cel of the monotonous mold shown in drawing 3 b, each ingredient presentation of a fuel electrode, an electrolyte, and an oxidizer electrode is uniform, and supposing a reaction except a generation of electrical energy reaction does not occur, temperature distribution as shown with the constant temperature line of drawing 4 will be about formed in a cel.

[0014] Here, when the ingredient presentation of the fuel electrode which constitutes a fuel cell, an electrolyte, and an oxidizer electrode, and the relation between structure and a cell reaction are seen, especially with an electrolyte, cell resistance can be changed a lot only by the electrical conductivity being as small as 0.1 S/cm extent, and changing the thickness of an electrolyte membrane slightly. Since the amount of cell reactions becomes so small that cell resistance is large, it can control the amount of cell reactions by adjusting the thickness of an electrolyte membrane. Moreover, since calorific value becomes so large that the amount of cell reactions is large, by enlarging electrolytic thickness, calorific value can

be reduced and temperature can be lowered. In the cel shown in drawing 4, when electrolytic thickness is uniform, the elevated-temperature section can attain equalization of the structure where electrolytic thickness becomes large, then cel temperature, based on the constant-temperature line there.

[0015]

[Example] In this example, it examined by producing the cel of the same configuration as the monotonous mold cel shown in drawing 3 b. First, the method of producing a conventional-type cel with electrolytic uniform thickness produced for the comparison is described.

[0016] The ingredient of an oxidizing agent electrode was used as La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub> powder with a particle size [ with perovskite type structure ] of 7 micrometers, and it was kneaded so that the water soluble polymer of a methyl cellulose system, a plasticizer, and water might be added to this and it might become clay-like. The ingredient of the shape of this clay was fabricated so that it might become 2mm in 5mm (heights do not contain) in thickness, and thickness of heights, width of face of 5mm of heights, and width of face of 1cm of a slot with a 6.5cmx6.5cm square with an extrusion-molding vessel. After fully drying this Plastic solid, the binder was pyrolyzed at 400 degrees C and it considered as the support substrate which finally calcinates at 1300 degrees C for 10 hours, and is made into the purpose.

[0017] Thus, on the produced oxidizer electrode, the YSZ (8mol%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stabilization) film with a thickness of 0.1mm was formed by the spraying process, and it considered as the electrolyte layer.

[0018] On the electrolyte layer, the fuel electrode layer was produced by the following approach. First, the nickel oxide powder whose particle size is 3 micrometers, and the YSZ (8mol%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stabilization) powder whose particle size is 0.3 micrometers were used as raw material powder, and ethanol and a philcm zirconia ball were added to this, it put into the plastic container, and ball mill mixing was performed for 24 hours. Nickel oxide powder and YSZ \*\*\*\* were adjusted here so that it might become the weight ratio of 1:1. Next, the ingredient matter which carried out in this way and was mixed was dried, and disintegration was ground and carried out with the mortar after desiccation. The polyvinyl butyral was added as a binder, TEREPIINE oar was added to the made powder as a solvent, and it considered as the slurry. This slurry was applied so that it might become an electrolyte layer with the thickness of 0.1mm, and it calcinated at 1250 degrees C for 4 hours, and considered as the fuel electrode layer.

[0019] The ingredient of interconnector was used as La<sub>0.9</sub>calcium<sub>0.1</sub>CrO<sub>3</sub> powder with a particle size of 3 micrometers. About the method of producing a Plastic solid, it is the same as that of the production approach of the above-mentioned oxidizer electrode except having made burning temperature into 1600 degrees C. In addition, the hole was opened in a total of nine places at intervals of 2cm for the purpose of searching for the temperature distribution of a cel, and the thermocouple was pasted up on the interconnector after baking. The thermocouple used the JIS-B type and used ceramic bonding for adhesion here.

[0020] The generation-of-electrical-energy trial was performed by [ as the temperature of the thermocouple installed in the part of a of drawing 4 becoming 1000 degrees C ]. Cel temperature had the highest part of b of drawing 4 nearest to the inlet port of fuel gas and oxidizer gas, and amounted even to 1120 degrees C. Here, the isothermal chart of 20-degree-C spacing was created based on the temperature from each thermocouple (drawing 5 ).

[0021] Next, the cel which adjusted the thickness of the electrolyte of this invention is described (refer to drawing 1 ). First, only the place and periphery of 1120 degrees C which showed the maximum temperature in the cel of a conventional method increased the thickness of an electrolyte 2, and investigated the relation between the thickness of an electrolyte 2, and the temperature at the time of a generation of electrical energy. Consequently, when electrolytic thickness was 0.30mm, it turned out that temperature falls even to 1000 degrees C. This shows that temperature falls by 120 degrees C, when electrolytic thickness increases 0.20mm. Then, next, we divided the electrolyte into six fields of the range in every 20 degrees C of 1000 to 1020 degree C, 1020 to 1040 degree C, 1040 to 1060 degree C, 1060 to 1080 degree C, 1080 to 1100 degree C, and 1100 to 1120 degree C, and the thickness of the electrolyte of these fields decided to produce in order 0.100, 0.133, 0.166, 0.199, and an electrolyte membrane with which it is set to 0.232 or 0.265mm. Thus, it is expectable by changing the thickness of an electrolyte membrane every 0.033mm that the temperature requirement of each above-mentioned field has temperature width of face narrowed to \*\*20 degrees C to 1000 degrees C. Production of such film produced the \*\*\*\*\* mask for the constant-temperature line in every 20 degrees C, and was performed by opening and closing this mask at the time of film production by the spraying process.

[0022] Thus, the electrolyte layer 2 which had thickness distribution on the oxidizer electrode 3 was formed, and the fuel electrode layer 3 was further formed by the same technique as a conventional method on the electrolyte layer (drawing 1 ). At this time, it forms so that that front face may turn into the same flat surface, and as for the fuel electrode 3, the fuel electrode 3 also has a thickness distribution. In addition, in the fuel electrode 3, the electrical conductivity is as large as 100 S/cm extent, and since most electrode reaction occurs by the interface of an electrolyte 2 and the fuel electrode 3, the effect of the thickness in a generation-of-electrical-energy property hardly appears. On the fuel electrode 3, the generation-of-electrical-energy trial was performed combining the interconnector which attached the thermocouple for a thermometry, and temperature distribution were observed. The maximum temperature of the thermocouple installed in nine places is 1038 degrees C, the minimum temperature is 964 degrees C, and equalization of cel temperature has attained mostly.

[0023] The generation-of-electrical-energy test result which performed 1000 degrees C and current density for the temperature of a points to drawing 2 as 30 mA/cm<sup>2</sup>, respectively in the conventional cel and the cel which gave the thickness distribution of the electrolyte of this invention is shown. The cel of this invention excels [ degradation / with time ] in the

life property small, although an initial property is inferior as compared with the conventional cel. When the cel after the generation-of-electrical-energy test termination of 500 hours was disassembled and investigated, in the conventional cel, the exfoliation from deformation of an oxidation material electrode or the electrolyte of a fuel electrode which is a substrate was observed. On the other hand, in the cel of this invention, deformation or exfoliation which were observed in the conventional cel were not seen, but were maintaining the early configuration mostly.

[0024] Thus, the small cel of degradation with the passage of time was realizable by adjusting electrolytic thickness and attaining equalization of cel temperature.

[0025]

[Effect of the Invention] As mentioned above, according to this invention, when the place where temperature when the thickness of an electrolyte membrane is uniform is higher enlarges thickness of a solid electrolyte, the cel temperature at the time of a generation of electrical energy can be maintained at homogeneity, and the small cel of degradation with the passage of time can be realized.

---

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The cross section of the cel of this invention.

[Drawing 2] Drawing showing the long duration generation-of-electrical-energy test result of the conventional cel and the cel of this invention.

[Drawing 3 a] The perspective view showing the example of a cylindrical cel.

[Drawing 3 b] It is the perspective view showing the example of a monotonous mold cel.

[Drawing 4] It is the conceptual diagram of the temperature distribution of a monotonous mold cel.

[Drawing 5] It is the thermal mapping of the conventional monotonous mold cel.

[Description of Notations]

1 Oxidizer Electrode

2 Electrolyte

3 Fuel Electrode

31 Oxidizer Electrode

32 Electrolyte

33 Fuel Electrode

34 Interconnector

35 Oxidizer Gas Passageway

36 Fuel Gas Passage

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-86886

(43)公開日 平成11年(1999)3月30日

(51)Int. C1.6

H 01M 8/02  
8/12

識別記号

F I

H 01M 8/02  
8/12

K

審査請求 未請求 請求項の数3

F D

(全5頁)

(21)出願番号 特願平9-268037

(22)出願日 平成9年(1997)9月12日

(71)出願人 000004226

日本電信電話株式会社

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号

(72)発明者 加藤 直樹

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本  
電信電話株式会社内

(72)発明者 松島 敏雄

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本  
電信電話株式会社内

(72)発明者 大類 姫子

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本  
電信電話株式会社内

(74)代理人 弁理士 雨宮 正季

最終頁に続く

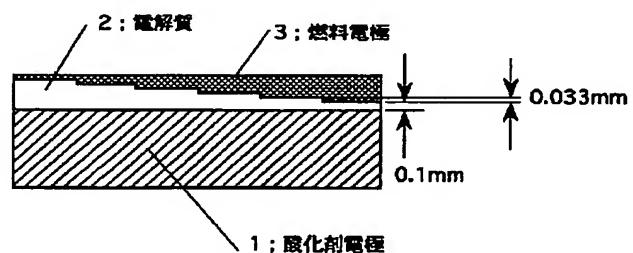
(54)【発明の名称】固体電解質型燃料電池

(57)【要約】

【課題】 セル構成部材の中で最も抵抗が大きい電解質の厚さを調整して電池反応量を制御し、発熱量を調整することによってセル温度の均一化を図る。

【解決手段】 固体電解質2、燃料電極3、酸化剤電極1より構成される固体電解質型燃料電池であって、該固体電解質2の厚さを、該固体電解質型燃料電池に作られた燃料ガス流路の出口および酸化剤ガス流路の出口から、それぞれの流路の入口に向かうにしたがって厚くなるようにしたことを特徴とする。

【効果】 固体電解質の厚さを、電解質膜の厚さが均一である場合の温度が高いところほど大きくすることによって、発電時のセル温度を均一に保つことができ、経時劣化の小さいセルを実現することができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 固体電解質、燃料電極、酸化剤電極より構成される固体電解質型燃料電池であって、該固体電解質の厚さを、該固体電解質型燃料電池に作られた燃料ガス流路の出口および酸化剤ガス流路の出口から、それぞれの流路の入口に向かうにしたがって厚くなるようにしたことを特徴とする固体電解質型燃料電池。

【請求項2】 請求項1に記載された固体電解質型燃料電池であって、該固体電解質の厚さを、20℃の温度上昇に対して0.033mm厚くしたことを特徴とする固体電解質型燃料電池。

【請求項3】 請求項1および請求項2に記載された固体電解質の材料がイットリア安定化ジルコニアであり、燃料電極の材料がイットリア安定化ジルコニアとニッケルよりなるサーメットであり、酸化剤電極の材料がランタンマンガナイトにストロンチウムをドープした複合酸化物であることを特徴とする固体電解質型燃料電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、固体電解質型燃料電池(Solid Oxide Fuel Cell、以下SOFcと略す)の構造に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 SOFCは、酸化剤と燃料の2種類のガスを酸化剤電極と燃料電極に供給して発電を行う燃料電池のうち、構成材料のすべてに固体物質を用いるものの総称である。SOFCでは、以下のようなセラミックスが広く用いられており、通常、1000℃付近の温度で運転される。

## 【0003】

電解質：イットリア安定化ジルコニア(YSZ)

燃料電極：ニッケル・ジルコニアサーメット(Ni-YSZ)

酸化剤電極：ストロンチウムドープ・ランタンマンガナイト(LSM)

【0004】 SOFCのセルには、セル自身としての発電能力が高いことに加え、複数のセルを組合せてスタック化する場合のスタック化のしやすさや、燃料ガスおよび酸化剤ガスのシールのしやすさ等も要求される。これまで多くの研究機関から、このような要求を満足するセルを開発すべくさまざまな形状のセルが提案されているが、その基本構造は円筒型か平板型のいずれかをベースとしている。

【0005】 図3a、図3bに、円筒型および平板型のセル例を示した。図3aの円筒型セルでは、酸化剤電極31を円筒型の基体管とし、この基体管上に電解質膜32および燃料電極膜33を順に積層した構造をとっている。また、円筒の長さ方向には一部、電解質膜32および燃料電極膜33を設げず、その代わりにインターフェクタ34を設けることによって、酸化剤電極31の集電

やスタッカ化におけるセル間の電気的な接続を図れるようしている。発電に際しては、円筒の中空部35が流路となるように酸化剤ガスを供給し、燃料ガスは燃料電極33の表面に供給する。

【0006】 次に図3bの平板型セルでは、酸化剤電極31を平板型の支持体として、その一方の面には電解質膜32と燃料電極膜33を順に積層し、もう片方の面は酸化剤ガス流路35を形成するための溝を設けた構造をとっている。セル間の接続に際しては、燃料ガス流路36を形成するための溝を設けたインターフェクタ34が用いられる。

【0007】 これら円筒型および平板型セルの特徴として、まず平板型では、発電時の高い出力密度が期待できる。また円筒型では、セルの機械的強度が大きく、ガスシールが容易であり、セル内の温度の均一性を保てるという特長がある。SOFcの研究開発に関しては、円筒型が先行し、平板型が後を追う形で進行しているが、平板型の研究では、期待される高出力密度の特長を生かすとともに、円筒型から指摘される短所を克服していくことによって、円筒型を上回る高性能化をめざしている。平板型セルの問題点として、発電時のセル温度を均一にできていないことが従来より指摘されている。例えば、図3bに示した平板型セルに、電極上での改質を必要としない燃料ガスおよび酸化剤ガスを流した場合、燃料ガスと酸化剤ガスはどちらも電極上での電池反応によって消費されるため、ガス流路の下流に行くほどその濃度が低下していく。ガス濃度の低下は電池反応量の減少につながり、電池反応には発熱を伴うので、このような平板型セルでは、ガス流路の上流ほど温度が高く、下流に行くほど温度が低くなるような温度分布がセルに形成されることとなる。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】 このような温度分布、つまり温度の不均一がセルに生じると、セル内部での熱膨張の違いによる応力が発生するため、セルの変形や、電極や電解質膜の剥離や割れの原因となる。また、複数のセルを組合せてスタックを形成した場合では、セルの変形がセル間の接触抵抗の増大やガスシールの不完全性を引き起こし、発電性能が低下してしまうという問題点も存在していた。

【0009】 そこで本発明は、セル構成部材の中で最も抵抗が大きい電解質の厚さを調整して電池反応量を制御し、発熱量を調整することによってセル温度の均一化を図ろうとするものである。

## 【0010】

## 【課題を解決するための手段】

(第1の手段) 本発明は、固体電解質、燃料電極、酸化剤電極より構成される固体電解質型燃料電池であって、該固体電解質の厚さを、該固体電解質型燃料電池に作られた燃料ガス流路の出口および酸化剤ガス流路の出口か

ら、それぞれの流路の入口に向かうにしたがって厚くなるようにしたことを特徴とする。

【0011】(第2の手段)本発明は、第1の手段として記載した固体電解質型燃料電池の固体電解質の厚さを、20℃の温度上昇に対して0.033mm厚くしたことを特徴とする。

【0012】(第3の手段)本発明は、第1および第2の手段として記載した固体電解質の材料がイットリア安定化ジルコニアであり、燃料電極の材料がイットリア安定化ジルコニアとニッケルよりなるサーメットであり、酸化剤電極の材料がランタンマンガナイトにストロンチウムをドープした複合酸化物であることを特徴とする。

### 【0013】

【作用】燃料電池は、燃料ガスと酸化剤ガスとが反応することにより発電を行い、この時同時に熱を発生する。熱の発生量は、それぞれのガス濃度の積が大きいほど大きく、発熱量の大きなところほど高温となる。例えば、図3bに示した平板型のセルにおいて、燃料電極、電解質、および酸化剤電極の材料組成はどれも均一で、発電反応以外の反応は起こらないとすれば、セルにはおよそ、図4の等温線で示したような温度分布が形成される。

【0014】ここで、燃料電池を構成する燃料電極、電解質、および酸化剤電極の材料組成や構造と電池反応との関係を見た場合、電解質ではその電気伝導度が0.1S/cm程度と特に小さく、電解質膜の厚さをわずかに変えるだけでセル抵抗を大きく変化させることができる。電池反応量は、セル抵抗が大きいほど小さくなるので、電解質膜の厚さを調整することにより電池反応量を制御することができる。また、発熱量は電池反応量が大きいほど大きくなるので、電解質の膜厚を大きくすることにより発熱量を低下させ、温度を下げることができる。そこで、例えば図4に示したセルでは、電解質の厚さが均一である場合に対応する等温線をもとに、高温部ほど電解質の膜厚が大きくなるような構造とすれば、セル温度の均一化を図ることができる。

### 【0015】

【実施例】本実施例では、図3bに示した平板型セルと同じ形状のセルを作製して試験を行った。まず、比較のために作製した、電解質の厚さが均一な従来型セルの作製法について述べる。

【0016】酸化剤電極の材料は、ペロブスカイト型構造を持つ粒径7μmのLa<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub>粉末とし、これにメチルセルロース系の水溶性高分子、可塑剤、および水を加えて粘土状になるように混練した。この粘土状の材料を、押し出し成形器により6.5cm×6.5cmの正方形で、厚さ5mm(凸部は含まず)、凸部の厚さ2mm、凸部の幅5mm、溝の幅1cmとなるように成形した。この成形体を十分に乾燥させた後、400℃でバインダを熱分解し、最後に1300℃で1

0時間焼成して目的とする支持基板とした。

【0017】このように作製した酸化剤電極上に、厚さ0.1mmのYSZ(8mol%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>安定化)膜を溶射法によって形成し、電解質層とした。

【0018】電解質層の上には燃料電極層を次の方法で作製した。まず、粒径が3μmの酸化ニッケル粉末と粒径が0.3μmのYSZ(8mol%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>安定化)粉末を原料粉末とし、これにエタノールおよびφ1cmのジルコニアボールを加えてポリ容器に入れ、24時間ボールミル混合を行った。ここで酸化ニッケル粉末とYSZ粉末とは1:1の重量比になるように調整した。次に、このようにして混合した材料物質を乾燥させ、乾燥後、乳鉢で粉碎して粉末化した。できた粉末に、結着剤としてポリビニルブチラール、溶剤としてテレビネオールを加えスラリーとした。このスラリーを電解質層に0.1mmの厚さとなるように塗布し、1250℃で4時間焼成して燃料電極層とした。

【0019】インターフェクタの材料は、粒径3μmのLa<sub>0.9</sub>Ca<sub>0.1</sub>CrO<sub>3</sub>粉末とした。成形体の作製法については、焼成温度を1600℃としたこと以外、上記の酸化剤電極の作製方法と同一である。なお焼成後のインターフェクタには、セルの温度分布を求める目的として、2cm間隔で計9箇所に孔を開け熱電対を接着した。ここで熱電対はJIS-Bタイプを使用し、接着にはセラミックボンドを用いた。

【0020】発電試験は、図4のaの箇所に設置した熱電対の温度が1000℃となるようにして行った。セル温度は、燃料ガスおよび酸化剤ガスの入口に最も近い、図4のbの箇所が一番高く、1120℃にまで達していた。ここで、各熱電対からの温度をもとに20℃間隔の等温線図を作成した(図5)。

【0021】次に、本発明の電解質の厚さを調整したセルについて述べる(図1参照)。まず、従来法のセルで最高温度を示した1120℃のところとその周辺部だけ電解質2の厚さを増やし、電解質2の厚さと発電時の温度との関係を調べた。その結果、電解質の厚みが0.30mmのときに温度が1000℃にまで低下することがわかった。これより、電解質の厚さが0.20mm増加すると温度が120℃低下することがわかる。そこで次に電解質を、1000-1020℃、1020-1040℃、1040-1060℃、1060-1080℃、1080-1100℃、1100-1120℃の20℃ごとの範囲の6つの領域に分け、これらの領域の電解質の厚さが順に、0.100、0.133、0.166、0.199、0.232、0.265mmとなるような電解質膜を作製することとした。このように、電解質膜の厚みを0.033mmずつ変えることにより、上記の各領域の温度範囲が、1000℃に対して±20℃まで温度幅を狭められることが期待できる。このような膜の作製は、20℃ごとの等温線を型どったマスクを作製

し、溶射法による製膜時に、このマスクを開閉することにより行った。

【0022】このようにして酸化剤電極3上に厚み分布を持った電解質層2を形成し、更に電解質層の上には従来法と同じ手法で燃料電極層3を形成した(図1)。このとき燃料電極3は、その表面が同一の平面になるよう形成しており、燃料電極3も厚さ分布を持っている。なお燃料電極3では、その電気伝導度が $100\text{ S/cm}$ 程度と大きく、また電極反応のほとんどは電解質2と燃料電極3との界面で起こるため、発電特性における厚さの影響はほとんど現われない。燃料電極3の上には、温度測定のための熱電対を取り付けたインターコネクタを組合せて発電試験を行い、温度分布を観察した。9箇所に設置した熱電対の最高温度は $1038^\circ\text{C}$ 、最低温度は $964^\circ\text{C}$ であり、セル温度の均一化がほぼ達成できた。

【0023】図2に、従来のセル、および本発明の電解質の厚さ分布を持たせたセルで、それぞれa点の温度を $1000^\circ\text{C}$ 、電流密度を $30\text{ mA/cm}^2$ として行った発電試験結果を示す。本発明のセルは、従来のセルと比較して初期特性は劣るもの、経時的な性能低下が小さく寿命特性に優れている。500時間の発電試験終了後のセルを解体して調査したところ、従来のセルでは、基板である酸化材電極の変形や燃料電極の電解質からの剥離が観察された。これに対し本発明のセルでは、従来のセルで観察されたような変形や剥離は見られず、初期の形状をほぼ保っていた。

【0024】このように、電解質の厚さを調整してセル

温度の均一化を図ることにより、経時劣化の小さいセルを実現することができた。

#### 【0025】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、固体電解質の厚さを、電解質膜の厚さが均一である場合の温度が高いところほど大きくすることによって、発電時のセル温度を均一に保つことができ、経時劣化の小さいセルを実現することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のセルの断面模式図。

【図2】従来のセルおよび本発明のセルの長時間発電試験結果を示す図。

【図3a】円筒型セルの例を示す斜視図。

【図3b】平板型セルの例を示す斜視図である。

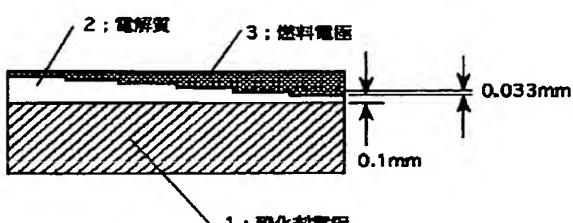
【図4】平板型セルの温度分布の概念図である。

【図5】従来の平板型セルの温度分布図である。

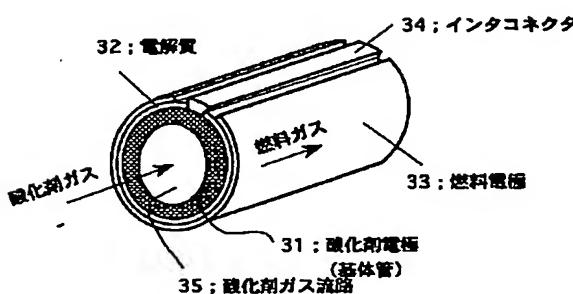
#### 【符号の説明】

|     |          |
|-----|----------|
| 1   | 酸化剤電極    |
| 2   | 電解質      |
| 20  | 燃料電極     |
| 3 1 | 酸化剤電極    |
| 3 2 | 電解質      |
| 3 3 | 燃料電極     |
| 3 4 | インターコネクタ |
| 3 5 | 酸化剤ガス流路  |
| 3 6 | 燃料ガス流路   |

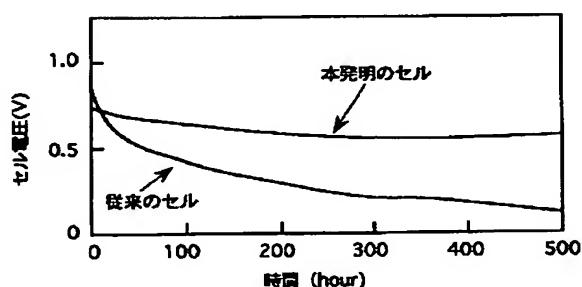
【図1】



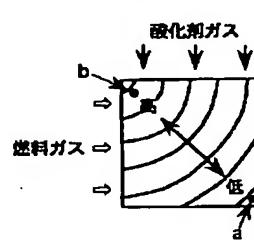
【図3a】



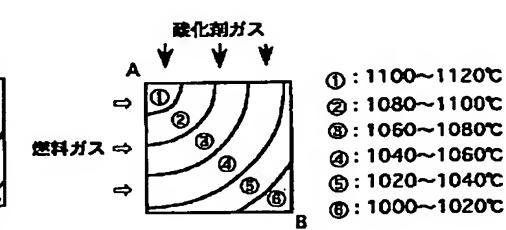
【図2】



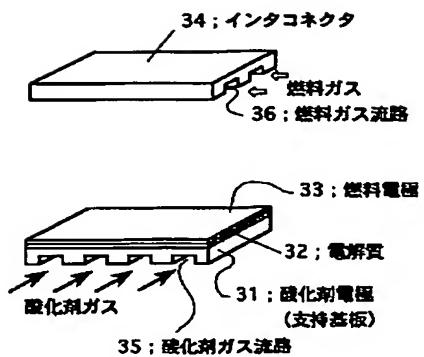
【図4】



【図5】



【図3b】



---

フロントページの続き

(72)発明者 荒川 正泰  
東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本  
電信電話株式会社内